

⑩ 日本国特許庁 (JP) ① 特許出願公告  
⑪ 特許公報 (B2) 昭60-11733  
⑫ 離別記号 序内整理番号 ⑬ 公告 昭和60年(1985)3月27日  
C 08 G 63/62 6537-4J

## 発明の数 1 (全7頁)

## ④発明の名称 分散ポリカーボネットの製法

⑤特許請求の範囲	分散ポリカーボネットの製法
⑥明細書	①特 願 昭51-35008 ②出 願 昭51(1976)3月31日 ③公 願 昭51-128493 ④昭51(1976)11月11日
⑦発明者	⑤1975年3月31日米国(US)⑥553494 ステイーブン・ウイリ アメリカ合衆国、インディアナ州、イヴァンスヴィル、マ アム・スコット リゴールド・コウト 691番
⑧出願人	セネラル・エレクトリック アメリカ合衆国、12305、ニューヨーク州、スケネクタデ ック・カンパニー イ、リバーロード、1番
⑨代理人	弁理士 生沼 錠二
⑩参考文献	特公 昭44-17149 (JP, B1) 特公 昭47-23918 (JP, B1)

## 1

## ④特許請求の範囲

- 1 化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネット先駆体と、2価フェノール及び少なくとも0.05%の多官能性芳香族化合物の混合物を、水及びポリカーボネット用の溶媒とから成り少なくとも1.2モル%の重合触媒及び分子量調節剤と共に十分なアルカリ金属性化合物を反応させると共にその間にpHを約3.0～約6.0に維持するに十分なアルカリ金属性化合物を反応媒質に加え、次いでpHを少なくとも9.0だが約12.0未満まで上昇させると共に十分なアルカリ金属水酸化物を加えると前記カーボネット先駆体の化学量論量の質量分を反応させることから成り、ここに、前記多官能性芳香族化合物にはカルボキシル、カルボン酸無水物及びホルミル又はこれ等の混合物から成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱熟化に対する抵抗が改善されたアローモルデイング特性を持つたラムダムに分枝した可塑性の芳香族ポリカーボネットの調製方法。
- 2 多官能性芳香族化合物の量が0.05～約3.0モル%である特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 カーボネット先駆体がホスゲンである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 4 2価フェノールがヒスフェノールAである特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 2

- 5 製膜の量が1.2～約3.0モル%である特許請求の範囲第1項記載の方法。
  - 6 pHを約3.0～約6.0に維持する間が少なくとも1.2モル%の重合触媒及び分子量調節剤と共に十分なアルカリ金属水酸化物を加え、次いで上昇させるに足るアルカリ金属水酸化物を加える特許請求の範囲第1項記載の方法。
  - 7 アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである第1項記載の方法。
- 8 構成がトリエチルaminである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 9 多官能性有機化合物が無水トリメチト酸トリメチ醇、又はこれ等のハロカルミル誘導体又はこれ等の化合物から成る群より選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

## 発明の詳細な説明

- 本発明は熱熟化抵抗が改善されたアローモルデイング特性を持つたラムダムに分枝した可塑性の芳香族ポリカーボネットの調製方法。
- 2 価フェノールがヒスフェノールAである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 3 カーボネット先駆体がホスゲンである特許請求の範囲第1項記載の方法。
- 4 2価フェノールがヒスフェノールAである特許請求の範囲第1項記載の方法。

④ 日本国特許庁 (JP) ① 特許出願公告

② 特許公報 (B2) 昭60-11733

③ Int. Cl. 4  
C 08 G 63/62  
識別記号 行内整理番号 ④ ⑤ 公告 昭和60年(1985)3月27日  
6537-4J

発明の数 1 (全7頁)

⑥ 発明の名称 分枝ポリカーボネットの製法

⑦ 特開 昭51-35908 ⑧ 公開 昭51-1229493  
⑨ 出願 昭51(1976)3月31日 ⑩ ⑪ 昭51(1976)11月11日

⑫ 優先権主張 ⑬ 1975年3月31日⑭ 米国(US)⑮ 563494  
⑯ 発明者 ステイブン・ウイリ アメリカ合衆国、インディアナ州、イヴァンスヴィル、マ  
アム・スコット リブルド・コウト 691番  
及びポリカーボネット用の溶媒とから成り少なくとも1.2モル%の重合触媒及び分子量調節剤とを  
とも1.2モル%の重合触媒及び分子量調節剤とを  
含んだ媒質中で反応させると共にその間これに伴  
つてpH範囲を約3.0～約6.0に維持するに十分な  
アルカリ金属水酸化物を反応媒質に加え、次いで  
pHを少なくとも9.0だけ約12.床滴まで上昇させ、10  
るに十分なアルカリ金属水酸化物を加えると共に  
前記カーポネット先駆体の化学量論量の残量分を  
5 6 反応させることから成り、ここに、前記多官能  
性芳香族化合物にはカルボキシル、カルボン酸無  
水及びハロホルミル又はこれ等の混合物から成る  
る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれ  
ている、熱硬化に対する抵抗が改善され勝れたブ  
ローモルディング特性を持つラジカルに分枝し  
熱可塑性の芳香族ポリカーボネットの調製方法。  
2 多官能性芳香族化合物の量が0.05～約3.0モル%である特許請求の範囲第1項記載の方法。  
3 カーポネット先駆体がホスゲンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

⑯ 参考文献 特公 昭44-17149 (JP, B1) 特公 昭47-23918 (JP, B1)

1

2

⑦ 特許請求の範囲

1 化学量論量の少なくとも20重量%のカーポネット先駆体と、2-氷フュノール及び少なくとも0.05%の多官能性芳香族化合物の混合物と、水及びポリカーボネット用の溶媒とから成り少なくとも1.2モル%の重合触媒及び分子量調節剤とを含んだ媒質中で反応させると共にその間これに伴つてpH範囲を約3.0～約6.0に維持するに十分なアルカリ金属水酸化物を反応媒質に加え、次いでpHを少なくとも9.0だけ約12.床滴まで上昇させ、10

るに十分なアルカリ金属水酸化物を加えると共に前記カーポネット先駆体の化学量論量の残量分を反応させることから成り、ここに、前記多官能性芳香族化合物にはカルボキシル、カルボン酸無水及びハロホルミル又はこれ等の混合物から成る群より選ばれた官能基が少なくとも3個含まれている、熱硬化に対する抵抗が改善され勝れたブローモルディング特性を持つラジカルに分枝し熱可塑性の芳香族ポリカーボネットの調製方法。

2 多官能性芳香族化合物の量が0.05～約3.0モル%である特許請求の範囲第1項記載の方法。

3 カーポネット先駆体がホスゲンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

4 2-氷フュノールがビスフュノールAである特許請求の範囲第1項記載の方法。

5 触媒の量が1.2～～約3.0モル%である特許請求の範囲第1項記載の方法。

6 pHを約3.0～約6.0に維持する間が少なくとも1.2モル%の重合触媒のカーポネット先駆体を加え、次いでpHを少なくとも約9.0しかし約12.0未満にまで上昇させるに足るアルカリ金属水酸化物を加える特許請求の範囲第1項記載の方法。

7 アルカリ金属水酸化物が水酸化ナトリウムである第1項記載の方法。

8 触媒がトリエチルアミンである特許請求の範囲第1項記載の方法。

9 多官能性有機化合物が無水トリメリト酸トリメリト酸、又はこれ等のハロホルミル誘導体又はこれ等の混合物から成る群より選ばれる特許請求の範囲第1項記載の方法。

発明の詳細な説明

本発明は熱硬化抵抗が改善され勝れたブローモルディング特性を有するラジカルに分枝した熱可塑性ポリカーボネットに係わる。

本発明は熱硬化抵抗が改善され勝れたブローモルディング特性を有するラジカルに分枝した熱可塑性ポリカーボネットに係わる。

本発明は熱硬化抵抗が改善され勝れたブローモルディング特性を有するラジカルに分枝した熱可塑性ポリカーボネットに係わる。

本発明は熱硬化抵抗が改善され勝れたブローモルディング特性を有するラジカルに分枝した熱可塑性ポリカーボネットに係わる。

本発明は熱硬化抵抗が改善され勝れたブローモルディング特性を有するラジカルに分枝した熱可塑性ポリカーボネットに係わる。

(以後「ビスフェノール-A」と呼ぶ)と反応させて二価フェノール系単位をカーボネット結合を介して互いに結合しめて成る線状重合体を与えることで調製される。一般的に言って、こうした重合体は熱に対する高い抵抗性を示し、高い引張強度、寸法安定性並びに他のいかなる熱可塑性材料をはるかに上回る衝撃強度を有する。これ等ポリカーボネート類は溶剤のオロジー挙動に於いて殆んどの熱可塑性重合体の例外をなす。殆んどの熱可塑性重合体は殆んどらゆる溶解処理条件にわたつて非ニュートン流動特性を示す。ニュートン流動は剪断速度と剪断力と正比例する被体系に起る種類の流動として定義される。線状ビスフェノール-Aポリカーボネートは通常の処理温度でニュートン流動を示し剪断速度は300/秒以下である。

融解熱可塑性重合体の他の2つの特性が成形にとって意義があるが、これ等の特性は溶融弾性と溶融強度である。溶融弾性は融解物中に貯蔵された弾性エネルギーが剪断应力による分子の変形や配向によって回復する力である。溶融強度は溶融ストランドの頑強さとして簡単に記すことができ本當のところは融解物の応力を支持する能力である。

これ等の特性は共に押出ブローモルディング装置にとって重要である。非ニュートン流動特性はこうした重合体に溶融弾性と溶融強度とを付与しブローモルディング製造にこれ等の重合体を使用できるようになる傾向を示す。普通のブローモルディング操作では、融解熱可塑物の中空管を約200~400°Cの温度で下方に垂直に押し出す。次いで、金型がこのチューブを組み、そしてチューブ内に空気が導入され、チューブを強制して金型の型に合わせる。チューブの長さ及びチューブを成す材料の量は成型部品の最終寸法及び壁厚を決める制限因子である。ビスフェノール-Aポリカーボネートから得られる融解物の流動性、即ち溶融強度の欠乏そして又押出物の膨張不足はブローモルディング用途に於ける小さく、複雑の部品に限定する。又、金型が吹込のためにチューブの周りに接近できる前には所望長さの押出チューブが落下してしまうのを防ぐため温度も極めて注意深く制御しなければならない。この結果、ポリカーボネート樹脂融解物

のニュートン挙動は慣行の押出ブローモルダイング操作で大きな中空体を製造するにあたり並びにプロファイル押出法で種々の形体物を製造するにあたってこれ等膨胀の使用をきわめて限定する役割をなしていることが認められよう。

ランダムに分岐した熱可塑性ポリカーボネートファブリックによって今まで容易にはもたらされたかった物品を開発するのに使われるような明確かつ特異の特性を有している。ランダムに分岐した熱可塑性ポリカーボネートは2個より多くの官能基を含んだ多官能化合物を2価フェノールとカーボネート先駆体に反応させて開発される。

2価フェノールとハロゲン化カルボニルとの間のポリカーボネート形成反応に3官能性添加物を加えることに関する米国特許第2950266号及び同第3030335号によつて例示されるように従来技術でのいくつかの開示にあつては、もし初期の重合反応の直接の結果として架橋生成物が生じないなら、2価フェノール、3官能化合物及びハロゲン化カルボニルから最終反応生成物は熱硬化性生成物とならうと教示している。

米国特許第3094508号で例示されているように2価フェノールのポリカーボネートに3官能性化合物を導入する他の試みが從来実験されている。これらの試みは、ゲル化抑制も不溶不融生成物の形成を避けるのに必要と思われる温度範囲28~34°Cというような非常に限定された工程条件下に於いて融点が300°Cを超える極めて高分子量(即ち、200,000以上)重合体の調製に限定されている。こうした極めて高分子量で高い融点をした重合体が成形樹脂として商業的重要性を殆んど持たないといった事実は別としても、これまでの開発にはやっかいでかつ費用のかさむ注意深く制御された工程条件を必要としている。更に、例えば米国特許第3166506号に開示されているように、非ニュートン溶離特性を示すポリカーボネート樹脂を提供すべく他の試みが成されている。しかるに、そこに開示されたポリカーボネートは異なる還元粘度値を持つ二種以上のポリカーボネート樹脂の物理的配合物から成っている。その上、こうしたポリカーボネートブレンドの製造にあつて該特許に開示されている個々のポリカーボネート成分は2官能性反応体から完全に製造される。

ノ（以後“ビスフェノールA”と呼ぶ）と反応させて二価フェノール誘導単位をカーボネット結合を介して互いに結合しめて成る複合重合体を与えることで調製される。一般的に言つて、こうした重合体は酸素に対して高い抵抗性を示し、高い引張強度、寸法安定性並びに他のいかなる熱可塑性材料をはるかに上回る衝撃強度を有する。これ等ボリカーボネート類は溶融レオロジー学的に於いて殆んどの熱可塑性重合体の例外をなす。殆んどの熱可塑性重合体は殆んどあらゆる溶解処理条件にわたつて非ニュートン流動特性を示す。ニュートン流動は剪断速度と剪断力と正比例する液体系に起る種類の流動として定義される。線状ビスフェノールAボリカーボネートは通常の処理温度でニュートン流動を示し剪断速度は300/秒以下である。

熱可塑性重合体の他の2つの特徴が成形によって意義があるが、これ等の特性は溶融剛性と溶融強度である。溶融剛性は融解物中に貯蔵された弾性エネルギーが剪断応力による分子の変形や配向によって回復する力である。溶融強度は溶融ストランドの頑強さとして簡単に記すことができ本当のところは融解物の応力を支持する能力であ

のニュートン拳動は慣行の押出プローモルティン操作で大きな中空体を製造するにあたり並びにプロファイル押出法で種々の形体物を製造するにあたってこれ等樹脂の使用をきわめて限定する役割をなしていることが認められよう。

ランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネート二価フェノールとカーボネート先駆体との線状反応生成物によって今まで容易にはもたらされなかった物品を調製するのに使えるような明確かつ特異の特性を有している。ランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートは2個より多くの官能基を含んだ多官能化合物を2価フェノールとカーボネート先駆体に反応させて調製される。

2価フェノールとハロゲン化カルボニルとの間のポリカーボネート形成反応に3官能性添加物を加えることによりする米国特許第2950265号及び同第3030355号によつて例示されるように從来技術でのいくつかの顯示にあつては、もし初期の重合反応の直後の結果として架橋生成物が生じないなら、2価フェノール、3官能化合物及びハロゲン化カルボニルからの最終反応生成物は熱硬化性生成物となろうと教示している。

米国特許第3094508号で例示されているように

これ等の特性は共に押出プローモルディングによつて重要な要素である。非ニュートン流動特性はこうした重合体に溶融弹性と溶融强度とを付与しプローモルディング製造にこれ等の重合体を使用できるようにする傾向を示す。普通のプローモルディング操作では、融解可塑物の中空管を約200~400°Cの温度で下方に垂直に押し出す。次いで、金型がこのチューブを組み、そしてチューブ内に空気が導入されてチューブを強制して金型の型に合わせる。チューブの長さ及びチューブを成す材料の量は成型部品の最終寸法及び壁厚を決める制限因子である。ビスフェノール-Aポリカーボネットから得られる融解物の流动性、即ち溶融强度の欠乏そして又押出物の膨張不足はプローモルディング用途を比較的小く、薄壁の部品に限定する。又、金型が吹込のためにチューブの周りに接近できる前に所望長さの押出チューブが落下してしまうのを防ぐため温度も極めて注意深く制御しなければならない。この結果、ポリカーボネット樹脂溶解物

5 2価フェノールのポリカーボネートに3官能性化合物を導入する他の試みが既実現されている。この試みは、アル化ヒドロキシル基不飽和成物の形成を避けるのに必要と思われる温度範囲28~34°Cというような非常に限定された工程条件下において離点が300°Cを越える極めて高分子量(即ち、200000以上)重合体の調製に限定されている。こうした極めて高分子量で高い離点をした重合体が成形樹脂として商業的重要な性を殆んど持たないといった事実は別としても、これを他の調製にはやつかいであつ費用のかさむ注意深く制御された工程条件を必要としている。更に、例えば米国特許第3166606号に開示されているように、非ニュートン溶融特性を示すポリカーボネート樹脂を提供すべく他の試みが既実現されている。しかるに、そこに開示されたポリカーボネートは異なる遷元粘度値を持つ二種以上のポリカーボネート樹脂の物理的配合物から成っている。その上、こうしたポリカーボネートアレンドの製造にあつて特許に開示されている個々のポリカーボネート成分は2官能性反応体から完全に製造される。

本発明によれば、大いに能率の高い一段階工程によつてランダムに分枝したポリカーボネートを開製する方法が提供される。又、生成する分枝ポリカーボネートは非ニュートン流動流動性及び粘着力の特性と並んで熱硬化に対する抵抗及びフローモルディイング特性が改善され得る。

本発明方法は、化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネート先駆体を、水及びポリカーボネートに対する溶媒とよりなり少なくとも1.2モル/10シ-3-メチルフェニル)プロパン、4, 4-ビ%の混合触媒及び分子量調節剤を含んだ媒質内にて、2価フェノール及び少なくとも0.05モル%の多官能性芳香族化合物の混合物と反応させると共にその間に伴つてpH範囲を約3.0~6.0に維持するに十分な量のアルカリ金属水酸化物を反応させ、次いでpHを少なくとも約9.0に加え、約2未満まで上昇させると十分なアルカリ金属水酸化物を加えると共に化学量論量の残りの量のカーボネート先駆体を反応させることから成り、ここに前記多官能性芳香族化合物はカルボキシル、カルボン酸無水物及びハロホルミル又はこれ等の混合物から成る群から選ばれる少なくとも3個の官能基を含んでいる。

2価フェノール及びカーボネート先駆体に反応されて本発明のランダムに分枝した熱可塑性ポリカーボネートを与える多官能性芳香族化合物の量は、使用量が既に定義した如きの熱可塑性物質であるランダム分枝ポリカーボネートを生成するような量でなければならないという程度に於ける臨界的要因である。もし2価フェノールの全モル数に基づいて0.05%より少ない量で使用されると、得られる重合体は本発明の所望の非ニュートン流動特性を示さないこととなる。好ましくは、2価フェノールの全モル数に基づき0.05~約3.0に特定的には0.05~1.0モル%の多官能性芳香族化合物を使用するのが望ましい。

多官能性芳香族化合物はカルボキシル、カルボン酸無水物、ハロホルミル又はこれ等の混合物である官能基を少なくとも3個含んでいる。本発明の実施に使用できるこれ等の多官能性芳香族化合物には、無水トリメト酸、トリメト酸、トリメトリクロライド、4-クロロホルムミルタル酸無水物、ビロメリト酸、ビロメリト酸二無水物、メリト酸、無水メリト酸、トリメシン酸、メチルトリクロライド、4-クロロホルムミルタル酸無水物、ビロメリト酸、ビロメリト酸二無水物、メリト酸、無水メリト酸、トリメシン酸、

ベンゾフェノソテトラカルボン酸、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物等が含まれる。好ましい多官能性芳香族化合物は無水トリメト酸、トリメトリ酸又はこれ等のハロホルミル誘導体である。

本発明の実施に使用できる2価フェノールはビフェノーリル類例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)アロバン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)アロバン、4, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジクロロフェニル)アロバン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジブロモフェニル)アロバン等、2-3, 5-ジブロモフェニル類例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3, 5-ジクロロ-4-ヒドロキシフェニル)エーテル等、ジヒドロキシジフェニル類例えばD, D-ジヒドロキシジフェニル、3, 3-ジクロロ-4, 4-ジヒドロキシジフェニル等、ジヒドロキシリールスルホン類例えばビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)スルホン等、ジヒドロキシンベンゼン類、レゾルジン、ハイドロキノン、ハロ及カーボネートを含む多官能性芳香族化合物の量は、使用量が既に定義した如きの熱可塑性物質であるランダム分枝ポリカーボネートを生成するような量でなければならないという程度に於ける臨界的要因である。もし2価フェノールの全モル数に基づいて0.05%より少ない量で使用されると、得られる重合体は本発明の所望の非ニュートン流動特性を示さないこととなる。好ましくは、2価フェノールの全モル数に基づき0.05~約3.0に特定的には0.05~1.0モル%の多官能性芳香族化合物を使用するのが望ましい。

多官能性芳香族化合物はカルボキシル、カルボン酸無水物、ハロホルミル又はこれ等の混合物である官能基を少なくとも3個含んでいる。本発明の実施に使用できるこれ等の多官能性芳香族化合物には、無水トリメト酸、トリメト酸、トリメトリクロライド、4-クロロホルムミルタル酸無水物、ビロメリト酸、ビロメリト酸二無水物、メリト酸、無水メリト酸、トリメシン酸、メチルトリクロライド、4-クロロホルムミルタル酸無水物、ビロメリト酸、ビロメリト酸二無水物、メリト酸、無水メリト酸、トリメシン酸、

7

8

れでもよい。使用できるハロゲン化カルボニルは臭化カルボニル、塩化カルボニル及びこれ等の混合物でもよい。ここで使用に適するハロホーメートには2価フェノールのビスハロホーメート(ハイドロキノンのビスクロロホーメート等)又はグリコールのビスハロホーメート(エチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ポリエチレングリコール等のビスハロホーメート)が含まれる。当業者には他のカーボネート先駆体が思いつこうが、ホスゲンとしても知られる塩化カルボニルが好ましい。カーボネート先駆体は約3.0~約6.0PH範囲で少なくとも20重量%の量で使用すべきである。このカーボネート先駆体をもつと低い濃度レベルで使用すると、分岐作用剤の導入は減少し受け入れられない分枝ポリカーボネートをもたらす。

本発明の方法を実施するにあたり使用できる分子量調節剤には1価フェノール例えばフェノール、クロマシン-1、ドミーブチルフェノール、ドブロモフェノール、第1及び第2アミン等が約20%の量で使用するのが好ましい。

ここに使われる触媒はビスフェノール-Aとホスゲンとの重合を助成する適当な触媒の任意のものであつてよい。適当な触媒には第3アミン例え25トリエチルアミン、トリプロピルアミン、n-ヘキサメチルアニリン、第4アンモニウム化合物例えはテトラエチルアンモニウムプロマイド、セチルトリエチルアンモニウムプロマイド、テトラヒドロペチルアンモニウムアイオダイド、テトロニアーハロビルアンモニウムブロマイド、テトロニアーハロビルアルアンモニウムブロマイド、テトロニアーハロビルアルアンモニウムクロライド、テトラメチルアンモニウムハロキサイド、テトララーハーブチルアンモニウムアオタイト、ベニジルトリメチルアンモニウムクロライド及び第4ホスホニウム化合物例えはテトラチルリフェニルホスホニウムプロマイド及びメチルトリフェニルホスホニウムプロマイドがある。

本発明に使用する触媒の量は2価フェノールのモル数に基づき少なくとも1.2モル%でなければ40にならぬ。2価フェノールのモル数に基づき1.2モル%未満の量が使用されると、得られる重合体は所望の熱安定性又は最高な非ニュートン触触特性を示さない。更に、2価フェノールのモル数に基

つき約3.0モル%より多く触媒を使うと、生成される分枝ポリカーボネートの分子量が減少し始め、溶離強度の如き特性が悪ざることとなる。好ましくは、2価フェノールの全モル数に基づき1.5~2.0モル%の触媒の使用が望ましい。

本発明の別な重要とされる面はpHの制御にあり、反応の間反応媒質のpHを変化させることによる。本発明にあつては、pHは化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネート先駆体を添加することによる。アルカリ金属水酸化物の添加によつて、約3.0~約6.0に維持される。次いでpHは、カーボネート先駆体の化学量論量の幾部を添加することを含み得る段りの反応の間又はカーボネート先駆体の全量を添加完了した時点で、更にアルカリ金属水酸化物を添加することで少なくとも9.0だが約12.0未満にまで上昇されこのレベルに反応媒質のpHが維持される。pHを上げるに先立つて、化学量論量の20重量%以上のカーボネート先駆体を加えて反応を行つてよく、又は2価フェノール及び多官能性芳香族化合物の混合物と共にカーボネート先駆体を全化学量論量で加えてもよいが、全ての場合にあってpHは少なくともpH9.0まで上昇しなければならない。好ましくは、化学量論的量の約20~30重量%のカーボネート先駆体を添加する間pH約3.0~約6.0で反応を行い次いでpHを少なくとも9.0とかし約12.0未満にまで上昇させるのが望ましい。

本発明の実施にあつては、このpH条件を多様に変動できる。

カーボネート先駆体の添加完了は本質的な反応終了ではない。カーボネート先駆体が全て添加された後ですら、たとえカーボネート先駆体の全長がなお存在し又は反応中の材料が更に重縮合している。重合体の生長又は分子量の増大はカーボネート先駆体の添加完了時に即座に止まることがない。従つて、反応とは全カーボネート先駆体の添加後に起る重縮合又は分子量の増大を含んだ反応すらも含むことを意味する。

本発明の実施に使用されるアルカリ金属水酸化物はアルカリ及びアルカリ土類から成る群より選ばれるアルカリ金属水酸化物の任意のものであつてよい。詳しくは、これ等には水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化カル

シウム、及び水酸化マグネシウムが含まれる。

本発明に従つてカーボネット先駆体、2価フェノール及び多官能性芳香族化合物の間になされる反応は形成されるランダム分枝熱可塑性ポリカーボネットに対して溶媒である有機溶媒の存在下で行われ、この溶媒は重合反応に加わらないといつた意味で不活性であり、水とは本質上非混和性であり形成ポリマーに影響を及ぼさない。適当な有機溶媒の例にはメチレンクロライド、エチレンジクロライド及びクロロベンゼンがある。他の適当なポリカーボネット樹脂溶解物は当業者に容易に思いつこう。

本発明の方法は周囲温度乃至約40°Cの温度で行つてよい。しかし、本発明方法は温度に依存しないから本発明の範囲内でもっと高い温度も使用できる。

本発明の実施においては、ランダム分枝熱可塑性芳香族ポリカーボネット組成物の調製にここで使われる方法は、水及びポリカーボネット用溶媒とから成り少なくとも1.2モル%の重合触媒、分子量調節剤及び該ポリカーボネット用溶媒を含んだ調製中に、化学量論量の少なくとも20重量%のカーボネット先駆体と2価フェノール及び少なくとも0.05モル%の多官能性芳香族化合物との混合物とを反応させ、その間にこれに伴つて約3.0~25%のpH範囲を維持するに十分なアルカリ金属水酸化物を反応媒質に加え、それからpHを少なくとも約9.0だが約12.0未満にまで上昇するに十分なアルカリ金属水酸化物を加え、この間化学量論量の成量のカーボネット先駆体を反応させることから成っている。

本発明の新規なランダム分枝熱可塑性芳香族ポリカーボネット組成物は2価フェノール、カーボネット先駆体、及びカルボキシル、カルボン酸無水物、及びハロホルミック又はこれ等の混合物から成る群から選ばれる官能基を少なくとも3個含んだ多官能性芳香族化合物から成る。

又、本組成物中には他の成分例えば充填剤、離型剤、顔料、安定剤、核形成剤、炎退延滞剤添加物、他の重合体等これが慣用されている目的に適した使用量にて含むことも本発明の特徴に入るものと考慮される。

以下に実施例を示し本発明の原理と実施を当業者により明確に例証する。特記なき限り、部は重量部である。

## 9

## 10

量部である。

## 実施例 1

搅拌器、還流コントローラ、ホスゲン入口管、苛性 soda 加槽及び pH 電極の備つた反応器に、蒸留水 420 部、ビスマスフェノール-A228 部、トリエチルアミン-1.8 部、無水トリメリト酸 1.4 部、フェノール 3.2 部及びメチレンクロライド 930 部を導入する。ホスゲンスケンを約 1.9 部/分の速度で約 20 分間、約 4.4 部/分の速度で約 7 分間そして約 2.5 部/分で約 10 分間で滴加する。ホスゲン滴加の間 pH を最初の 20 分間約 4.0~約 6.0 に維持し、次いでホスゲン吹去り及び逆離モノマーの消去によつて決定される時点で完了する。

メチレンクロライド中のポリカーボネット溶液は水性相から分離され、洗浄されそして水蒸気析出により回収される。

こうして回収されたポリカーボネットは溶媒としてのジオキサン中 30°C で測定して固有粘度(以後 I.V. とする) 0.645dl/g を有する。重量平均分子量は 51600 であり数平均分子量は 14700 である。多分散指数はエチレンジクロライド溶媒中でゲル浸透クロマトグラフ (Gel Permeation Chromatography) により測定され、重量平均分子数対数平均分子量 ( $M_w/M_n$ ) 比であり、そして測定値は 3.2 である。

インストロン融解ロジック (Instron Melt Rheology) の 300°C での測定によれば該化合物は剪断速度 15/s で約 30000Pa イズそして 150/s で 17000Pa イズの溶融粘度を有していた。このことは、非ニュートン流動挙動及び溶融強度を例証している。

## 実施例 2

実施例 1 に記載した如き反応器に蒸留水 570 部、ビスマスフェノール-A228 部、トリエチルアミン-1.5 部、トリメリト酸 1.37 部、フェノール 3.2 部及びメチレンクロライド 930 部を導入する。ホスゲンを 2.8 部/分の速度で約 38 分間加える。ホスゲン添加の間、pH を約 10 分 6.0 に維持し、9~10.5 上げて 10 分ここに維持し、それから約 11.4 に上げて約 8 分ここに維持する。pH は水酸化ナトリウム

11

ム水溶液(50重量%)の添加により制御する。反応の終了は実施例1の如くして決定し、そして重合体を実施例1に示した方法で回収する。

回収したポリカーポネットは実施例1で示した方法で測って0.62dL/gのI.V.を有する。見掛け溶離粘度(M.V.)はASTMD-1238、条件0と類似の修正融解指数装置で測ったところ27000ボイドである。

実施例 3 フェノールを3.2部の代りに1.2部使用する外は実施例1を繰返す。又、ビスフェノール-Aの濃度に基づく触媒のモル%濃度は表1に示すところである。こうして調製される重合体のI.V.は表1に示される。

表

1

触媒濃度(モル%)	I.V. (dL/g)
1.0	0.54
1.25	0.57
1.5	0.70
1.7	0.68
1.8	0.68
2.0	0.63
2.5	0.52
5.0	0.44

表1からわかるように、触媒濃度が約1.5~2.0モル%のとき、I.V.によつて示されるように最も一概にして高い分子量の重合体が生ずる。

実施例 4 ビストリメトキシフェニルペニサン酸を用いて試験して得られた重合体を実施例1のようにして試験してI.V.、M.V.及びY.I.を表2に示す。

無水トリメトキシフェニルペニサン酸1.4部の代りに無水4-クロロホル30実施例10。無水トリメトキシフェニルペニサン酸1.4部の代りに1, 3, 5-ヒルフタル酸1.4部を使う他の実施例1を繰り返す。生ずる重合体のI.V.は0.62dL/gでありM.V.は21000ボイドである。

実施例 5 無水トリメトキシフェニルペニサン酸1.4部を使う以外は実施例1を繰り返す。生ずる重合体のI.V.は0.61dL/gである。

12

するのが難しい。

実施例 7

無水トリメトキシフェニルペニサン酸を1.4部の代りに4.2部使用する以外は実施例1を繰り返す。又、pHはホスゲンの添加を通して約9.0~約10.5に維持する。約30分後、反応系は過厚になり破裂不可能な乳化物と成る。当業者に周知の技術を使って脱エマルジョンから高分子量質のポリカーポネットを回収することは不可能である。

実施例 8 フェノールを3.2部の代りに3.0部使う以外は実施例1を繰り返す。又、ビスフェノール-Aの濃度に基づく触媒のモル%濃度は表1に示すところである。こうして調製される重合体のI.V.は表1に示される。

I.V.

10

実施例 9 フェノールを3.2部の代りに3.0部使う以外は実施例1を繰り返す。又、ビスフェノール-Aの濃度に基づく触媒のモル%濃度は表1に示すところである。こうして得られた重合体を実施例1のようにして試験してI.V.、M.V.及びY.I.を表2に示す。

実施例 10 ベンタントリカルボン酸1.4部を使う以外は実施例1を繰り返す。又、フェノールは3.2部の代りに2.8部使用する。

こうして得られた重合体を上述のようにして試験してI.V.、M.V.及びY.I.を表2に示す。

実施例 11 ベンタントリカルボン酸1.4部を使う以外は実施例1を繰り返す。又、フェノールは3.2部の代りに2.8部使用する。

こうして得られた重合体を上述のようにして試験してI.V.、M.V.及びY.I.を表2に示す。

13

本発明の芳香族分散剤を使うと、低い黄色指数で示されるように得られるポリカーボネットの熱安定性がより良好となる。

特許請求の範囲に定義される本発明の意図する

14

全範囲内に含まれる変更を上記の本発明の特定な具体例に成しうることは勿論当業者に自明のはずである。